



## Capteur en Optique Intégrée à Base de Verres de Chalcogénures pour la Détection de Polluants dans le Moyen-Infrarouge

Aldo Gutierrez Arroyo, Emeline Baudet, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Isabelle Hardy, Joël Charrier, Virginie Nazabal, Pauline Girault, Nathalie Lorrain, Mohammed Guendouz, et al.

### ► To cite this version:

Aldo Gutierrez Arroyo, Emeline Baudet, Loïc Bodiou, Jonathan Lemaitre, Isabelle Hardy, et al.. Capteur en Optique Intégrée à Base de Verres de Chalcogénures pour la Détection de Polluants dans le Moyen-Infrarouge . 14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et techniques Optiques pour l'Industrie (CMOI 2015), Nov 2015, Pleumeur-Bodou, France. pp.166-168. hal-01261940

**HAL Id: hal-01261940**

**<https://hal.science/hal-01261940>**

Submitted on 26 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Capteur en Optique Intégrée à Base de Verres de Chalcogénures pour la Détection de Polluants dans le Moyen-Infrarouge

*Aldo Gutiérrez<sup>(1)</sup>, Emeline Baudet<sup>(2)</sup>, Loïc Bodiou<sup>(1)</sup>, Jonathan Lemaitre<sup>(1)</sup>, Isabelle Hardy<sup>(1)</sup>, Joël Charrier<sup>(1)</sup>, Virginie Nazabal<sup>(2)</sup>, Pauline Girault<sup>(1)</sup>, Nathalie Lorrain<sup>(1)</sup>, Mohammed Guendouz<sup>(1)</sup> et Bruno Bureau<sup>(2)</sup>*

*(1) UMR FOTON, CNRS, Université de Rennes 1, INSA Rennes, ENSSAT, Lannion 22305, France*

*(2) CNRS UMR 6226 ISCR, Université de Rennes 1, 22302 Rennes, France*

## 1. Introduction

Le Moyen Infra-Rouge (MIR) est la région spectrale comprise entre 3 et 20  $\mu\text{m}$ . Cette gamme de longueurs d'onde est connue pour contenir des transitions vibrationnelles fondamentales caractéristiques d'espèces moléculaires en phase liquide ou gazeuse. De nombreuses substances telles que le toluène, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le glucose, le dioxyde de carbone [1,2] peuvent être caractérisées par spectroscopie infrarouge grâce à leur signature spectrale d'absorption. Cette technique est ainsi une des plus appropriées parmi les techniques classiques d'analyse pour l'identification et la caractérisation structurale des espèces moléculaires (Fig.1). Les disponibilités récentes de plateformes optiques présentant de faibles pertes de propagation et de sources émettant dans le MIR, notamment des QCL ont été la clé du développement d'études destinées à la réalisation de capteurs optiques fonctionnant dans la gamme spectrale du MIR [3,4]. Par ailleurs, les capteurs en optique intégrée sont devenus une excellente alternative pour la détection *in situ* car ils présentent certains avantages sur les autres types de capteurs, tels que l'intégration des éléments dans un dispositif compact. Ils sont actuellement utilisés dans divers domaines sociétaux tels que la santé, la défense et l'environnement [5].

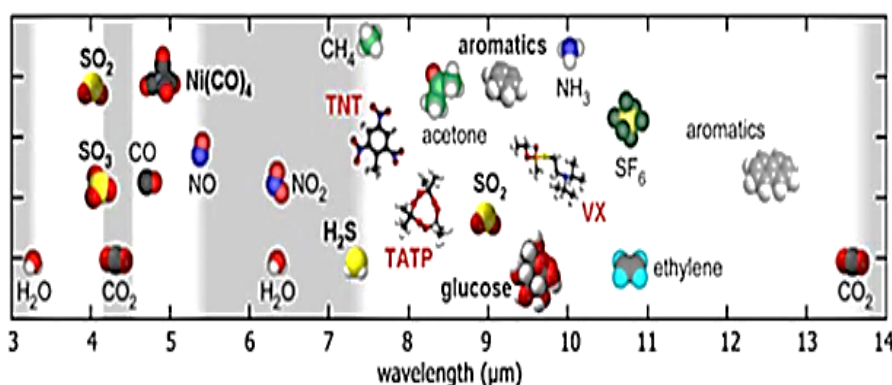


Figure 1. Bandes d'absorption de différentes molécules dans le MIR [6]

Il existe différents matériaux transparents dans le MIR (le silicium, le germanium, l'arséniure de gallium ou encore les verres de chalcogénures) susceptibles de constituer la plateforme optique de ces capteurs intégrés [7]. Les verres de chalcogénures (ChGs) sont des matériaux semi-conducteurs composés par les éléments du groupe VIa (sélénium (Se), tellure (Te) ou soufre (S)). Ils forment des verres lorsqu'ils sont mélangés à un ou plusieurs autres éléments tels que le gallium (Ga), le germanium (Ge), l'antimoine (Sb), le silicium (Si) ou le phosphore (P) [8]. Ces verres de ChGs se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge: certaines compositions transmettent jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ . Typiquement, leur transmission dans le MIR a été caractérisée jusqu'à 12  $\mu\text{m}$  pour les sulfures, à 16  $\mu\text{m}$  pour les séléniures et à 18  $\mu\text{m}$  pour les tellures [8]. Certains travaux ont montré la fabrication et la caractérisation de capteurs optiques dans le proche infra-rouge [9]. Dans cet article, nous proposons de tirer profit de la transparence élevée de ces matériaux dans le MIR pour fabriquer un capteur spectroscopique à onde évanescente fonctionnant dans cette gamme spectrale.

## 2. Conception et caractérisations préliminaires d'un capteur à onde évanescente fonctionnant dans le MIR et résultats expérimentaux

Pour la conception du capteur à onde évanescente performant dans le MIR, la plateforme guidante intégrée est réalisée à partir de verres de chalcogénures (ChGs) déposés sur un substrat de silicium par pulvérisation RF magnétron. Ces dépôts sont effectués par l'équipe Verres et Céramiques de l'Institut de Sciences Chimiques de Rennes (CNRS UMR 6226). Le guide de type ruban est constitué de deux couches de verres de ChGs de composition nominale Se6 :  $\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$  d'indice de réfraction  $n_{\text{Se6}}=2.81$  à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$  et Se2 :  $\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$  d'indice de réfraction  $n_{\text{Se2}}=2.42$  à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$ , correspondantes, respectivement, à la couche guidante et à celle de confinement (Fig. 2).

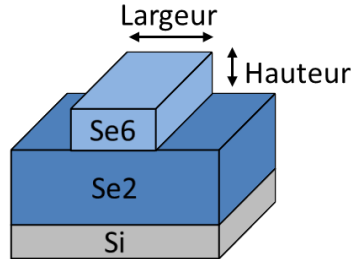


Figure 2. Schéma d'un guide ruban en verres de chalcogénures déposés sur un substrat de silicium, dont le cœur en Se6 :  $\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$  et la couche de confinement en Se2 :  $\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$

Le procédé de la fabrication des guides ruban a ensuite été mis en place au sein de la plate-forme CCLO du laboratoire Foton (CNRS UMR 6082) en utilisant des étapes de photolithographie et de gravure sèche (Reactive Ion Etching) avec un plasma de  $\text{CHF}_3$  (Fig. 3a). Un travail de conception a d'abord consisté à développer des outils de simulation informatiques (codes Matlab) basés sur la Méthode de l'Indice Effectif pour déterminer les dimensions géométriques du guide (largeur et hauteur) permettant d'obtenir un capteur à onde évanescente présentant simultanément une propagation monomodale dans le MIR, de faibles pertes radiatives vers le substrat et un fort taux de recouvrement de l'onde évanescente avec le superstrat. Le facteur  $\eta$  représente la proportion de l'intensité lumineuse qui n'est pas confinée dans le cœur du guide d'onde et qui va interagir avec le superstrat pour la détection de molécules (Fig. 3b). Une largeur égale à  $11 \mu\text{m}$  et une hauteur de  $1.4 \mu\text{m}$  permettent d'optimiser la valeur du facteur  $\eta$  à 7% (Fig. 2.b) et une épaisseur de  $5 \mu\text{m}$  de la couche de confinement permet d'éviter les pertes radiatives vers le substrat de silicium.

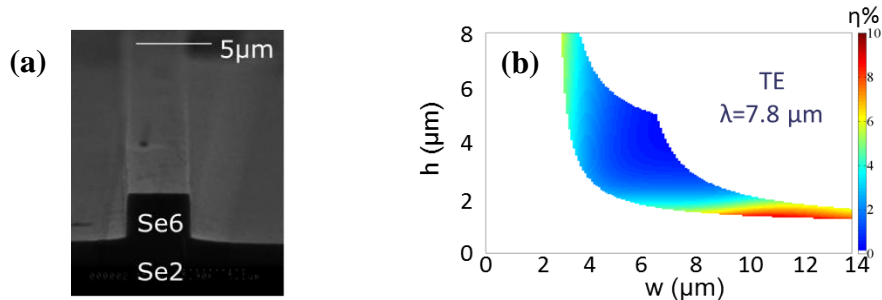


Figure 3. a) Image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une section de guide ruban en ChGs (couche guidante en Se6 déposée sur une couche de confinement en Se2. b) ; Facteur de puissance  $\eta$  de l'onde évanescente calculé en fonction des dimensions géométriques du guide ruban en ChGs avec du méthane comme superstrat permettant une propagation monomodale à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$ .

Nous présentons ensuite l'étude de la sensibilité notée  $S$  du capteur à onde évanescente. Cette sensibilité représente la variation de la puissance optique à la sortie  $P$  par rapport à la concentration de la substance à détecter  $C$  [9]. Elle est calculée d'abord dans le cas de la détection à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$  de méthane gazeux (Fig. 4) en fonction de la longueur du guide et pour différentes valeurs des pertes de propagation  $\alpha_{\text{prop}}$  (Fig. 5a) à partir de l'expression suivante [9] :

$$S = \left| \frac{dP}{dC} \right| = \varepsilon \eta L P_0 \exp(-\varepsilon \eta C L - \alpha_{\text{prop}} L)$$

Avec le coefficient d'absorption molaire du méthane à 7.8  $\mu\text{m}$   $\epsilon=130 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , le facteur de champ évanescent  $\eta=7\%$  et une puissance optique à l'entrée  $P_0=1 \text{ mW}$ .

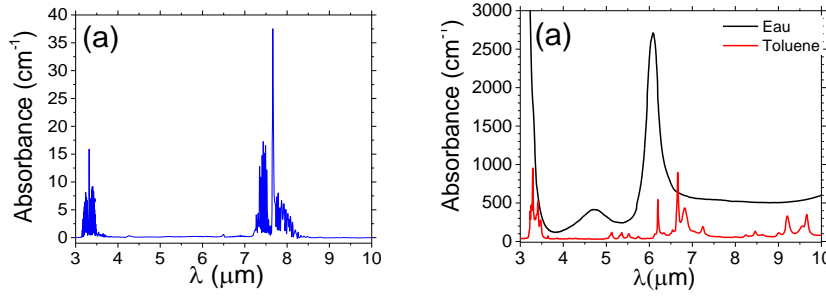


Figure 4. (a) Spectre d'absorption du méthane pur (100%) en conditions normales de pression et de température (1 atm et  $T = 273.15 \text{ K}$ ) [10]. (b) Spectres d'absorption du toluène pur à 25°C et de l'eau.

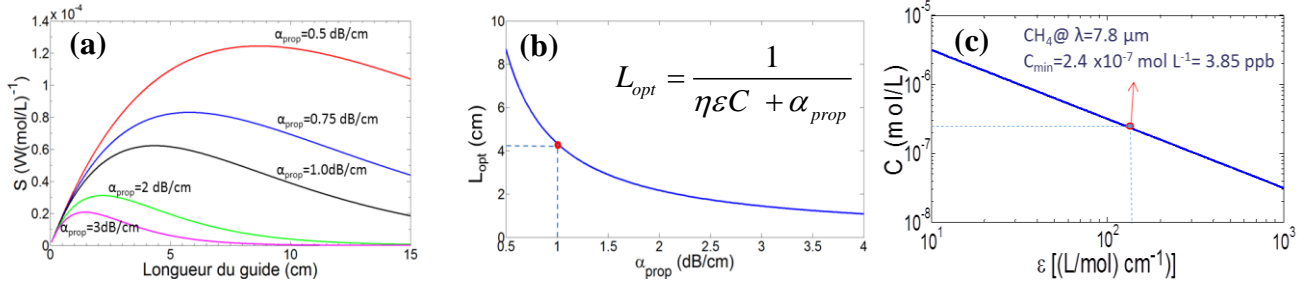


Figure 5. (a). Sensibilité du capteur intégré à onde évanescente en fonction de la longueur du guide pour la détection de méthane à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$  pour différentes valeurs de pertes optiques. (b) Longueur optimale du guide ruban en fonction des pertes de propagation pour la détection de faibles concentrations dans le superstrat à  $\lambda=7.8 \mu\text{m}$  (c) Concentration minimale détectable de méthane en fonction du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ .

Ainsi, en présentant des faibles pertes de propagation (Fig.5.a), les capteurs intégrés atteignent des sensibilités supérieures du fait d'une interaction plus importante entre la lumière et les molécules à détecter en termes de puissance optique et de longueur effective de détection. De plus, l'évolution de  $S$  en fonction de la longueur du guide ruban permet de déterminer que la longueur optimale  $L_{opt}$  est d'environ 4.3 cm pour  $\alpha_{prop}=1\text{dB/cm}$  (Fig. 5b) correspondant aux pertes mesurées à  $\lambda=1.55 \mu\text{m}$  sur les couches de verres de chalcogénures avec lesquelles nous travaillons. Pour réaliser, en optique intégrée, des structures présentant de telles longueurs, la fabrication d'un transducteur en spirale est envisagée. La concentration minimale détectable  $C_{min}=3.85 \text{ ppb}$  a été calculée (Fig. 5c) à partir de la loi de Beer-Lambert en prenant en compte les caractéristiques du photodétecteur Horiba DSS-MCT14 020L d'une taille de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  et refroidi à l'azote liquide. Pour ces calculs, un rapport signal sur bruit du détecteur (SNR) égal à 10 et les spécifications techniques du détecteur (puissance équivalente du bruit ( $NEP=5 \times 10^{-12} \text{ W Hz}^{-1/2}$ ) et bande passante du détecteur ( $B=5 \text{ kHz}$ ) [9]) ont été utilisés.

$$\text{Avec} \quad P_0 \exp(-\alpha_{prop} L_{opt}) (1 - \exp(-\epsilon \eta C_{min} L_{opt})) = SNR NEP \sqrt{B}$$

$$\text{D'où} \quad C_{min} = \frac{-\ln \left[ 1 - \frac{SNR NEP \sqrt{B}}{P_0 \exp(-\alpha_{prop} L_{opt})} \right]}{\epsilon \eta L_{opt}}$$

Pour la détection du toluène dans l'eau, il est nécessaire de tenir compte de la forte absorbance de l'eau à  $\lambda=6.66 \mu\text{m}$  (Fig. 4b), puisque les pertes dues à cet effet provoquent une atténuation de la puissance transmise équivalente au seuil de détection ( $SNR \cdot NEP \cdot B^{1/2} = 3.5 \text{ nW}$ ) lorsque la longueur du guide est de 2.5 mm (Fig. 6a). Par conséquent, la fabrication d'un capteur dont la longueur du guide soit égale à 1 mm est envisagée. Dans ce cas, la concentration minimale de toluène détectable sera égale à  $C_{min} = 67 \text{ ppm}$ . Afin de diminuer la concentration minimale détectable  $C_{min}$ , une possible solution pour s'affranchir de l'absorbance de l'eau est de déposer un milieu récepteur optiquement

non-absorbant comme superstrat, par exemple le PIB (polyisobutylène). Cette optimisation de la structure guidante tire profit de la perméabilité du polymère pour piéger les molécules à détecter tandis que l'eau n'est pas diffusée dans ce milieu (Fig. 6b). La valeur de  $C_{\min}$  en utilisant cette configuration est égale à 26 ppb.

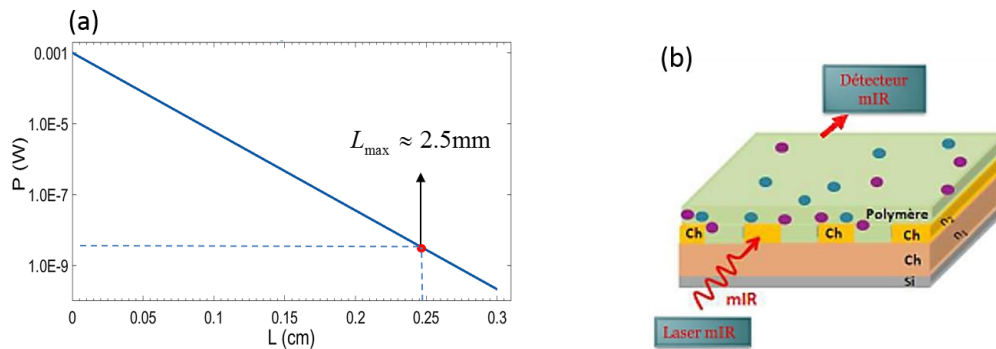


Figure 7. (a) Réponse de la puissance transmise en fonction de la longueur du guide ruban en prenant en compte l'absorbance de l'eau dans le MIR pour la détection de toluène à  $\lambda=6.66 \mu\text{m}$ . (b) Schéma de la détection des polluants dans les milieux aqueux en présentant un polymère non-absorbant dans le MIR comme superstrat du guide ruban.

En parallèle à ces travaux, la propagation guidée dans le MIR ( $\lambda=7,8 \mu\text{m}$ ) à partir de ces structures guidantes en verres de chalcogénures a été observée. Dans un premier temps, nous avons réussi l'injection de la lumière dans des guides planaires (hauteur de  $2 \mu\text{m}$  de la couche guidante en Se6 sur une couche de confinement de  $5 \mu\text{m}$  en Se2), et dans un deuxième temps dans les guides ruban pour lesquels la largeur de la couche de guidante était comprise entre  $15 \mu\text{m}$  et  $200 \mu\text{m}$ , et de composition et de hauteur identiques (Fig.7.a). Le banc d'injection opérant dans le MIR qui nous a permis d'observer cette propagation guidée dans le MIR est composé de deux sources laser à cascade quantique (QCL) émettant à  $\lambda=6.3 \mu\text{m}$  et  $7.8 \mu\text{m}$  dont le faisceau est collimaté par un objectif en ZnSe transmettant de  $2$  à  $12 \mu\text{m}$  puis injecté dans une fibre optique en ChGs (à base de GeAsSe). Cette fibre est ensuite employée pour le couplage avec la plateforme intégrée. Le mode optique se propageant dans le guide est ensuite imagé sur une caméra thermique performante entre  $7.5 \mu\text{m}$  et  $13 \mu\text{m}$  à l'aide d'un objectif en ZnSe. De plus, une caméra opérant dans la gamme spectrale du visible permet d'optimiser l'injection et la collection de lumière par l'intermédiaire de réglages mécaniques micrométriques (fig. 7b).

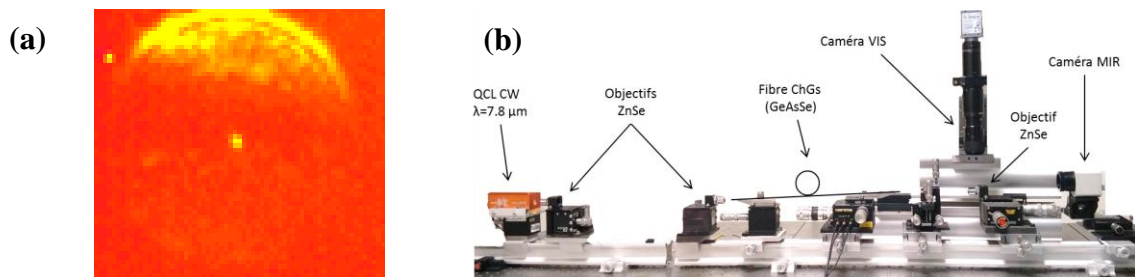


Figure 7. a) Image de champ proche de l'injection de la lumière du MIR dans le cœur du guide ruban en ChGs b) Configuration expérimentale du banc d'injection dans le MIR.

La configuration expérimentale décrite précédemment, nous a également permis de mesurer les pertes de propagation par imagerie de surface à  $1.55 \mu\text{m}$ . La bonne qualité des dispositifs a été démontrée par la mesure de pertes de propagation inférieures à  $1 \text{ dB/cm}$ .

### 3. Conclusion

L'ensemble de ces résultats est une première étape prometteuse vers le développement d'un capteur spectroscopique par onde évanescente intégré fonctionnant dans le MIR. À partir de cette plateforme, il est possible d'envisager la détection de substances chimiques dans des milieux gazeux,

notamment le méthane à 7.8  $\mu\text{m}$ , ou aqueux en utilisant une couche de PIB comme superstrat. Les résultats théoriques nous permettent de valider ce système de détection avec les moyens actuellement disponibles au sein du laboratoire avec des seuils de détection correspondant à des concentrations minimales égales à 3.85 ppb dans le cas du méthane et à 26 ppb dans le cas du toluène dans l'eau en utilisant un superstrat piégeant les molécules de toluène et non absorbant dans le MIR. Des premières mesures expérimentales sont actuellement développées afin de confirmer ces résultats théoriques.

#### 4. Bibliographie

1. F. K. TITTEL, D. RICHTER, A. FRIED. «Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy». Topics of Applied Physics, vol.516, n° 7, pp.445–516, 2003.
2. R. SILVERSTEIN, F. WEBSTER, D. KIEMLE. «Spectrometric Identification of Organic Compounds». Wiley, 2005.
3. M. ANNE, J. KEIRSSE, V. NAZABAL, K. HYODO, S. INOUE, C. BOUSSARD-PLEDEL, H. LHERMITE, J. CHARRIER, K. YANAKATA, O. LOREAL, J. LE PERSON, F. COLAS, C. COMPÈRE, B. BUREAU. «Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing. Sensors, vol. 9, n° 9, pp.7398–7411, 2009.
4. B. MIZAIKOFF. «Waveguide-enhanced mid-infrared chem-bio sensors». Chemical Society Reviews, vol.42, n° 22, pp.8683, 2013.
5. A. GANJOO, H. JAIN, C. YU, J. IRUDAYARA, J. PANTANO. «Detection and fingerprinting of pathogens MidIR biosensor using amorphous chalcogenide films». Non-Crystal-line Solids, vol. 354, pp.2757–2762, 2008.
6. DAYLIGHT-SOLUTIONS. «Région du MIR. Représentation graphique de la localisation dans le MIR des molécules d'intérêt avec des forts absorptions». [http://www.daylightsolutions.com/technology/qcl\\_technology.htm](http://www.daylightsolutions.com/technology/qcl_technology.htm). Accédé : 2015-06-17.
7. V. M. PASSARO, C. DE TULLIO, B. TROIA, M. LA NOTTE, G. GIANNOCARO, F. «Recent Advances in Integrated Photonic Sensors » Sensors, vol. 12, pp. 15558-15598, 2012.
8. B. J. EGGLETON. «Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications». Nature, vol. 18, 25, pp.26632–26634, 2010.
9. J. CHARRIER, M. BRANDILY, H. LHERMITE, K. MICHEL, B. BUREAU, F. VERGER, V. NAZABAL, « Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass », Sensors and Actuators B, vol. 173, pp. 468, 2012.
10. M. ALREFAE, E. ES-SEBBAR, A. FAROOQ. « Absorption cross-section measurements of methane, ethane, ethylene and methanol at high temperatures ». Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 303, pp. 8–14, 2014.